



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1805086 B

(45) 授权公告日 2010.07.28

(21) 申请号 200610049213.9

磁性能影响. 功能材料 35 2. 2004, 35(2), 157、158、163.

(22) 申请日 2006.01.23

姜敏毅等. 偶联剂修饰纳米磁性微球的

(73) 专利权人 浙江大学宁波理工学院

的制备及其表征. 上海生物工程 25

地址 315104 浙江省宁波市钱湖南路 1 号浙
江大学宁波理工学院

3. 2004, 25(3), 14-19.

审查员 王南野

(72) 发明人 沈昊宇 闻霞儿 庄宇苗

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 周烽

(51) Int. Cl.

H01F 41/02(2006.01)

C09C 3/12(2006.01)

(56) 对比文件

US 4554088 A, 1985.11.19, 全文.

CN 1519866 A, 2004.08.11, 全文.

赵慧君等. 硅烷偶联剂对磁性纳米微球的

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材
料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法, 通过将二价铁盐和三价铁盐溶解于水中, 在惰性气体保护下滴加碱溶液至碱性, 加热搅拌反应制得纳米四氧化三铁颗粒, 在制得的纳米四氧化三铁颗粒中, 加入分散溶剂和硅烷偶联化试剂, 加热搅拌制得硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料。制备硅烷偶联的纳米磁性复合四氧化三铁材料, 并将它们应用于环境持久污染物残留检测技术。该发明操作步骤简单, 成本低廉, 发明得到的纳米磁性复合四氧化三铁材料粒度分布均匀, 应用于持久环境污染物残留检测方法准确, 重现性好, 材料可回收重复利用, 回收步骤简单易行。

1. 一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备纳米四氧化三铁颗粒:将二价铁盐和三价铁盐溶解于水中,在惰性气体保护下滴加碱溶液至碱性,加热,恒温搅拌反应后,得到纳米四氧化三铁颗粒,将得到的纳米四氧化三铁颗粒磁分离,并用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 后,真空干燥;

(2) 制备硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料:称取一定量的由步骤(1)制备的纳米四氧化三铁颗粒,加入分散溶剂,超声处理洗涤,磁分离,加入分散溶剂,在惰性气体保护下,缓慢加入硅烷偶联化试剂,加热搅拌反应后,洗涤,磁分离,真空干燥,制得硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料。

2. 根据权利要求 1 所述的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述的二价铁盐是氯化亚铁或硫酸亚铁;三价铁盐是氯化铁或硫酸铁;二价铁盐与三价铁盐的物质的量的比为 2 : 5-6;所述惰性气体为氮气或氩气;所述碱溶液为氢氧化钠水溶液、氨水溶液,或氢氧化钾水溶液,碱溶液的浓度为 0.2-10mol/L;所述碱性的 pH 为 8-14;所述反应温度为 40-80℃;所述搅拌速度为 100-1000r/min;所述反应时间为 0.5-5 小时;所述真空干燥温度为 40-120℃;所述真空干燥时间为 6-24 小时。

3. 根据权利要求 2 所述的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法,其特征在于,所述二价铁盐与三价铁盐的物质的量的比为 2 : 2-3;所述惰性气体为氮气;所述碱溶液的浓度范围为 3-6mol/L;所述碱性范围的 pH 为 11-13;所述反应温度为 50-70℃;所述搅拌速度为 250-500r/min;所述反应时间为 1-2 小时;所述真空干燥温度为 50-70℃;所述真空干燥时间为 10-14 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述分散溶剂为烃类或醇类溶剂;所述超声处理的时间为 0.5-5 小时;所述惰性气体为氮气或氩气;所述硅烷偶联化试剂为饱和碳链三氯硅烷;所述硅烷偶联化试剂与分散溶剂体积比为 1-10 : 100;所述硅烷偶联化试剂与纳米 Fe_3O_4 颗粒的物质的量的比为 0.2-2 : 1;所述反应温度为 40-80℃;所述搅拌的速度为 100-2000r/min;所述反应时间为 0.5-10 小时;所述真空干燥温度为 40-120℃;所述真空干燥时间为 6-24 小时。

5. 根据权利要求 4 所述的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法,其特征在于,所述分散溶剂为饱和烃类或饱和脂肪醇类溶剂;所述超声处理的时间为 1-1.5 小时;所述惰性气体为氮气;所述硅烷偶联化试剂与分散溶剂体积比为 2-5 : 100;所述硅烷偶联化试剂与纳米 Fe_3O_4 颗粒的物质的量的比为 0.5-1 : 1;所述反应温度范围为 50-70℃;所述搅拌速度范围为 500-1000r/min;所述反应时间为 4-6 小时;所述真空干燥温度为 50-70℃;所述真空干燥时间为 10-14 小时。

一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制造方法,特别地,本发明涉及一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法。

[0002] 技术背景

[0003] 纳米磁性复合材料是以纳米磁性颗粒为核,通过键合、偶联、吸附等相互作用包裹上一种或几种疏水或亲水基团而形成的无机或有机复合材料。 Fe_3O_4 纳米磁性复合材料是以纳米 Fe_3O_4 为核的一类纳米磁性复合材料。由于其制备方法多样、工艺相对容易控制,具有结构、功能的可预期性、可调控性和可剪裁性以及应用广泛而日渐成为国内外科学家的研究热点。

[0004] Fe_3O_4 纳米磁性复合材料的制备主要分为两步,即:(1) 纳米磁性颗粒或纳米磁流体的合成;(2) 纳米磁性颗粒/磁流体包裹。

[0005] Fe_3O_4 纳米磁性颗粒的制备方法主要有物理粉碎法和化学制备法两种。其中化学制备法又分溶胶-凝胶法、化学沉淀法和微乳沉淀法等。

[0006] 由于 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒本身耐酸性和与其他物质的相容性较差,通常有实用性的 Fe_3O_4 纳米材料是经修饰后的 Fe_3O_4 纳米磁性复合材料。对 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒进行修饰可以改善或改变纳米离子的分散性;提高微粒的表面活性;使微粒表面产生新的物理、化学、机械性能等新功能;改善纳米粒子与其他物质的相容性等,从而使材料本身具有许多特有的性质。目前, Fe_3O_4 纳米磁性复合材料的制备方法主要有:直接包埋法、单体聚合法、分散聚合法等。陈建定等在中国专利 CN 1493608 A 中公开了一种纳米四氧化三铁/聚苯乙烯磁性复合材料及其制备方法;唐芳琼等在中国专利 CN 1506407 A 中公开了纳米二氧化硅/四氧化三铁复合颗粒材料及其制备方法;成国祥等在中国专利 CN1390863 A 中公开了分子印迹聚合物磁性复合微球及其悬浮聚合制备方法。但硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料尚未见报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法。

[0008] 为了实现本发明的目的,本发明采用以下技术方案:一种硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 制备纳米四氧化三铁颗粒:将二价铁盐和三价铁盐溶解于水中,在惰性气体保护下滴加碱溶液至碱性,加热,恒温搅拌反应后,用蒸馏水洗涤至 pH 为 7,磁分离,真空干燥,制得纳米四氧化三铁颗粒;

[0010] (2) 制备硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料:称取一定量的由步骤(1)制备的制备纳米四氧化三铁颗粒,加入分散溶剂,超声处理洗涤,磁分离,加入分散溶剂,在惰性气体保护下,缓慢加入硅烷偶联化试剂,加热搅拌反应后,洗涤,磁分离,真空干燥,制得硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料。

[0011] 本发明的有益效果是：该发明操作步骤简单，成本低廉，应用该发明制备的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料粒度分布均匀，性质稳定；应用于食品、塑料制品、环境土壤、水样等体系中环境持久污染物的检测，检测对象包括增塑剂、抗氧化剂、有机氯类和有机磷类农药等。

附图说明

[0012] 图 1 是本发明的纳米磁性复合四氧化三铁材料富集待测物过程示意图；

[0013] 图 2 是以纳米磁性复合四氧化三铁材料为填料固相萃取（SPE 柱）制备与分析过程示意图；

[0014] 图 3 是采用硅烷化纳米磁性复合材料为富集和净化 SPE 材料，富集净化食品包装中增塑剂，标样浓度为 1mg/L 的加标样品的 GC-MS 图谱；

[0015] 图 4 是采用硅烷化纳米磁性复合材料富集净化食品中有机磷农药残留，标样浓度为 1mg/L 的加标样品的 GC-NPD 图谱。

具体实施方式

[0016] 下面根据附图和实施例详细说明本发明，本发明的目的和效果将更加明显。

[0017] 本发明的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料的制备方法具体如下：

[0018] 一、制备纳米四氧化三铁 Fe_3O_4 颗粒

[0019] 将一定比例的二价铁盐和三价铁盐在水中溶解，在惰性气体保护下，滴加一定浓度的碱溶液，调节至 pH 在碱性范围。加热恒温条件下，控制一定的搅拌速度反应。反应完毕后，得到磁性产物纳米 Fe_3O_4 颗粒，产物经磁分离，并用蒸馏水反复洗涤至 pH 为 7。真空干燥。

[0020] 所述的二价铁盐是氯化亚铁或硫酸亚铁；所述的三价铁盐是氯化铁或硫酸铁；二价铁盐与三价铁盐的物质的量的比为 2 : 5-6，最佳比为 2 : 2-3；所述惰性气体为氮气或氩气，最佳为氮气；碱溶液为氢氧化钠水溶液、氨水溶液，或氢氧化钾水溶液，碱溶液的浓度范围为 0.2-10mol/L；最佳范围 3-6mol/L；碱性范围的 pH 为 8-14，最佳为 11-13；反应温度范围为 40-80℃，最佳范围 50-70℃；搅拌速度为 100-1000r/min，最佳搅拌速度为 250-500r/min；反应时间为 0.5-5 小时，最佳反应时间为 1-2 小时；真空干燥温度范围为 40-120℃，最佳范围为 50-70℃；真空干燥时间范围为 6-24 小时，最佳范围为 10-14 小时。

[0021] 二、制备硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料

[0022] 称取一定量的制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒，加入分散溶剂，超声处理洗涤，磁分离，去除杂质。再次加入分散溶剂。惰性气体保护下，缓慢加入一定量的硅烷偶联化试剂。加热恒温条件下，强烈搅拌反应。反应结束后，对产品进行洗涤，磁分离。真空干燥，得硅烷化纳米磁性复合材料。

[0023] 所述的分散溶剂为烃类或醇类溶剂，最佳分散溶剂为饱和烃类、取代苯或饱和脂肪醇类溶剂；所述的分散溶剂经除水处理为最佳；超声处理的时间为 0.5-5 小时，最佳时间为 1-1.5 小时；所述惰性气体为氮气或氩气，以氮气为最佳；硅烷偶联化试剂为饱和碳链三氯硅烷；硅烷偶联化试剂与分散溶剂体积比为 1-10 : 100，最佳比为 2-5 : 100；硅烷偶联化试剂与纳米 Fe_3O_4 颗粒的物质的量的比为 0.2-2 : 1，最佳比为 0.5-1 : 1；反应温度

范围为 40-80℃,最佳范围 50-70℃;搅拌速度范围为 100-2000r/min,最佳搅拌速度范围 500-1000r/min;反应时间范围为 0.5-10 小时,最佳反应时间为 4-6 小时;真空干燥温度范围为 40-120℃,最佳范围为 50-70℃;真空干燥时间为 6-24 小时,最佳为 10-14 小时。

[0024] 实施例:

[0025] 1、制备纳米 Fe₃O₄ 颗粒

[0026] 称取 13.9 克硫酸亚铁和 20 克硫酸铁,倒入 500 毫升三颈烧瓶中,加入 50 毫升蒸馏水,在 60℃ 下加热溶解。在氮气的保护下,滴加 6mol/L 的氢氧化钠水溶液至 pH 为 11。在 60℃ 恒温下,搅拌速度为 250r/min,反应 1 小时。反应完毕,用蒸馏水反复洗涤至 pH 为 7,磁分离,真空干燥箱中 60℃ 下干燥 12 小时。

[0027] 2、制备硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料

[0028] 用蒸馏纯化装置制取无水甲苯,待用。称取 0.5 克上述步骤制备的纳米 Fe₃O₄ 颗粒,加入 25ml 无水甲苯,超声处理 1 小时。待超声分散的 Fe₃O₄ 微粒沉积后,移出上层清液,加入分散介质,使悬浮液体积达到 25ml。在氮气保护下,缓慢加入 0.5ml 的三氯十八硅烷硅烷偶联化试剂,保持系统在无氧状态。50℃ 恒温下,强烈搅拌 5 小时。反应结束后,用无水甲苯不断洗涤,磁分离。真空干燥箱中 60℃ 下干燥 12 小时。

[0029] 下面探讨应用本发明的方法制备的硅烷偶联化纳米磁性复合四氧化三铁材料来富集和检测食品、塑料制品、环境中土壤、水样等体系中环境持久污染物。

[0030] 应用上述方法中得到的纳米磁性复合四氧化三铁材料富集食品、塑料制品、环境中土壤、水样等体系中痕量的持久环境污染物,采用色谱法及气质联用法可测定富集后的持久环境污染物含量。纳米磁性复合四氧化三铁材料所能富集和用于检测的持久环境污染物包括增塑剂、抗氧化剂、有机氯类和有机磷类农药等。

[0031] 富集过程为:有待测物的提取液中,加入上述纳米磁性复合四氧化三铁材料,搅拌,磁分离。再用洗脱剂洗脱,得到富集、净化的待测物溶液。经气质联用法、高效液相色谱法、气相色谱法测定,如附图 1 所示。上述纳米磁性复合四氧化三铁材料为填料制成固相萃取柱(SPE 柱),净化、富集待测物。纳米磁性复合材料(填料)在永磁材料的磁场作用下,选择性地富集待测物,在退磁状态下洗脱。SPE 过程示意如附图 2 所示。

[0032] 上述采用纳米磁性复合四氧化三铁材料富集后的材料在有机溶剂中浸泡,磁分离、真空干燥后。可回收重复利用,回收步骤简单易行。回收过程中使用的有机溶剂为常用有机溶剂,以极性溶剂为佳。浸泡时间为 1-8 小时,以 2-4 小时为佳。真空干燥时间为 6-24 小时,最佳为 10-14 小时。

[0033] 实施例 1:

[0034] 应用硅烷化纳米磁性复合材料富集食品包装用塑料制品中痕量的增塑剂,气质联用法测定食品包装用塑料制品中痕量的增塑剂

[0035] 准确称取 1g 左右食品包装用塑料制品于 10mL 刻度试管中,加入含有八种增塑剂标准,即:邻苯二甲酸乙酯(DEP),邻苯二甲酸丙酯(DPP),邻苯二甲酸丁酯(DBP),邻苯二甲酸乙基苯基酯(BBP),邻苯二甲酸环己酯(DCHP),邻苯二甲酸乙基庚基酯(DEHP),邻苯二甲酸辛酯(DOP)的标准溶液,加入 10mL 正己烷,超声提取 30min,转移提取液至另一干燥的刻度试管中,用氮气吹至近干,待固相萃取柱进一步净化。垫有玻璃棉的 5mL 注射器中,加入 3g 硅烷化纳米磁性复合材料,真空条件下填实制成固相萃取小柱。依次用 5mL 甲醇、5mL 水

活化;500 μ L5%乙腈溶液溶解上步提取液残留物上样;磁场作用下,用5mL水溶液淋洗;退磁场作用下,5mL乙腈洗脱。洗脱液用氮气吹至近干,加1mL正己烷定容,待GC-MS分析(主要具体富集过程如图2所示)。方法回收率和重复性分别为:75.4%-85.2%和3.6-9.4%;待测物加标浓度为0.10mg/kg时,五个平行样进行回收率和重复性分别为86.5%-95.7%和3.8-8.9%。方法检出限为:0.01mg/kg。与采用LC-C18固相萃取小柱的实验结果相比,富集时间短,富集因子高10倍以上。图3为采用硅烷化纳米磁性复合材料为富集和净化SPE材料,标样浓度为1mg/L的加标样品的选择离子总离子流图。其中,保留时间5.74分钟为邻苯二甲酸乙酯(DEP),8.45分钟为邻苯二甲酸丙酯(DPP),10.02分钟为DIBP;11.63分钟为邻苯二甲酸丁酯(DBP),18.50分钟为邻苯二甲酸乙基苯基酯(BBP),21.82分钟为邻苯二甲酸环己酯(DCHP),22.44分钟为邻苯二甲酸乙基庚基酯(DEHP),26.30分钟为邻苯二甲酸辛酯(DOP)。

[0036] 实施例2:

[0037] 应用硅烷化纳米磁性复合材料富集食品(包括蔬菜、水果、禽肉、水产、干货等)中多种有机磷农药,气相色谱法(氮磷检测器)同时测定食品中多种有机磷农药

[0038] 准确称取5g左右食品样品于50mL离心管中,加入20mL丙酮,超声提取10min,在5000r/min离心转速下离心。分取10mL提取液至另一干燥的刻度试管中。提取液中加入3g硅烷化纳米磁性复合材料,搅拌5分钟左右,使硅烷化纳米磁性复合材料与提取液充分接触,磁分离。弃除溶剂。硅烷化纳米磁性复合材料吸附成分分别用5mL50%的丙酮-乙酸乙酯溶液洗涤,再次磁分离,弃除溶剂洗涤溶剂。最后用5mL二氯甲烷将待测物洗出。洗出液用氮气吹至近干,加0.5mL二氯甲烷定容,待气相色谱法(氮磷检测器)分析(主要具体富集过程如图1所示)。方法回收率和重复性分别为:待测物加标浓度为1mg/kg时,五个平行样进行回收率和重复性分别为82.3%-94.5%和3.2-9.4%。方法检出限为:0.01mg/kg。图4为采用硅烷化纳米磁性复合材料为富集和净化SPE材料,标样浓度为40mg/L的加标样品的GC-NPD图谱;其中,十四种有机磷标样为:甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、久效磷、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、杀扑磷、三唑磷、乙硫磷;对应如下:保留时间11.61分钟为甲胺磷,11.84分钟为敌敌畏,13.52分钟为乙酰甲胺磷,18.14分钟为久效磷,18.81分钟为甲拌磷,21.31分钟为乐果,26.51分钟为甲基对硫磷,28.15分钟为杀螟硫磷,35.96分钟为马拉硫磷,36.86分钟为倍硫磷,39.65分钟为对硫磷,40.12分钟为杀扑磷,40.37分钟为三唑磷,42.36分钟为乙硫磷。

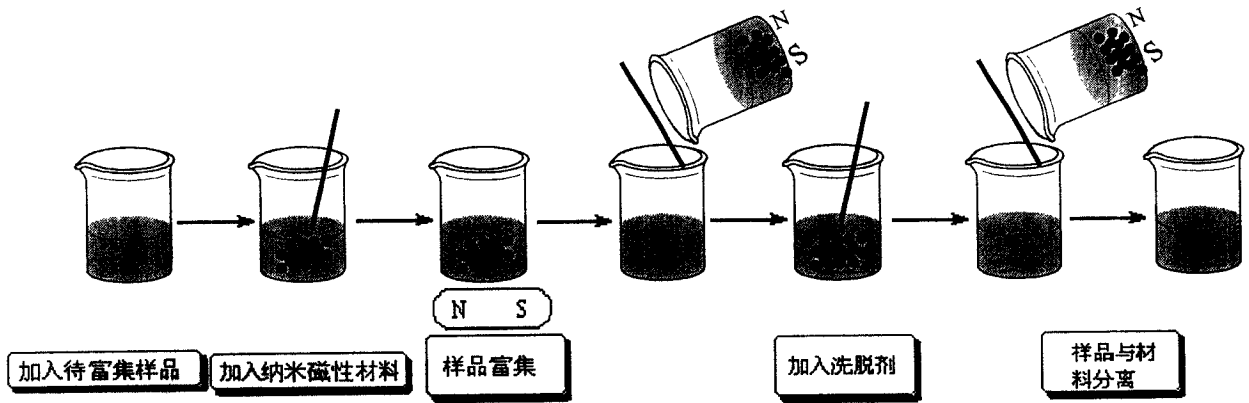


图 1

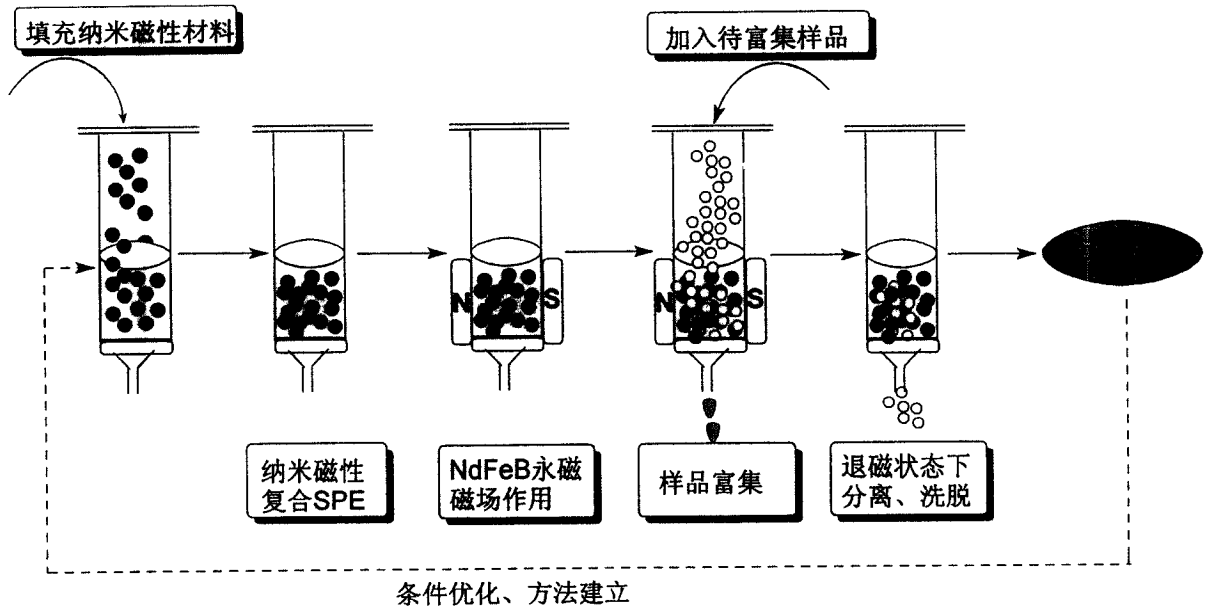


图 2

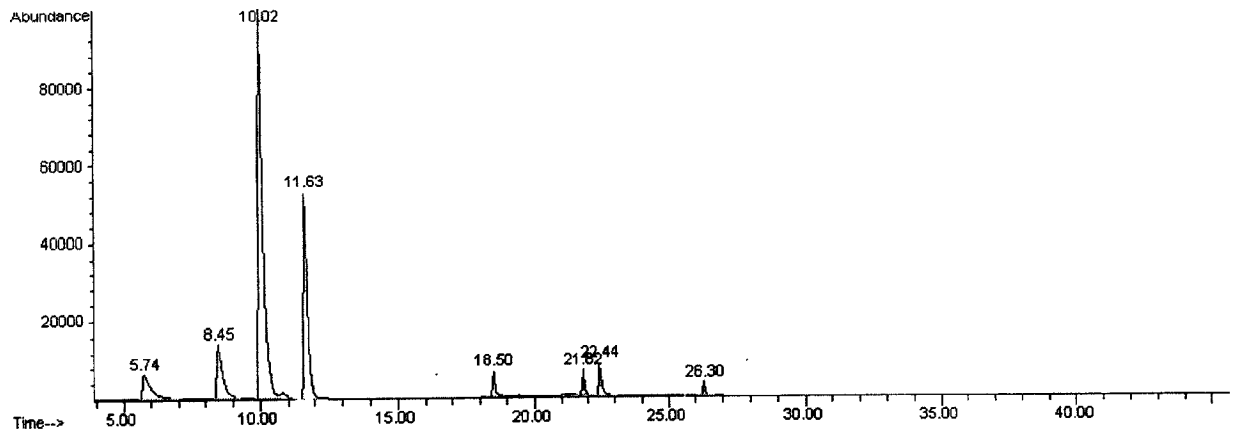


图 3

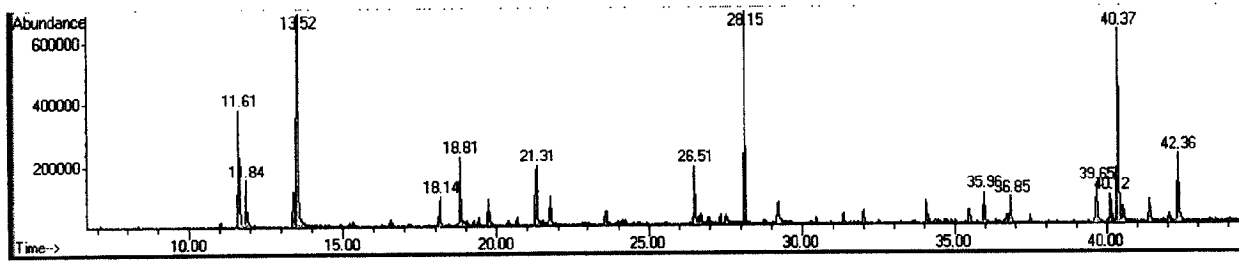


图 4